

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-68466
(P2003-68466A)

(43) 公開日 平成15年3月7日 (2003.3.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
	6 9 0		6 9 0
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-143442 (P2002-143442)

(22) 出願日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(31) 優先権主張番号 特願2001-181416 (P2001-181416)

(32) 優先日 平成13年6月15日 (2001.6.15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 岡田 伸二郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 古郡 学
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828
弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

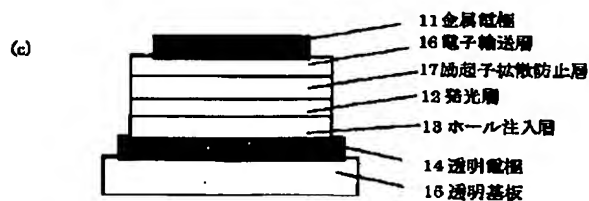
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子及び発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 燐光発光を用いた有機EL素子においても、低電圧駆動を可能にし、高輝度化・高効率化を可能にする発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極および陰極と、該陽極および陰極間に挟持された有機発光層を有する発光素子であって、前記有機発光層がホスト材料と該ホスト材料に混入されるドーパントから構成され、該ドーパントが発光材料と非発光性化合物からなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された陽極および陰極と、該陽極および陰極間に配置された有機発光層を有する発光素子であって、前記有機発光層がホスト材料と該ホスト材料に混入されるドーパントから構成され、該ドーパントが発光材料と非発光性化合物からなることを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記非発光性化合物のバンドギャップが前記発光材料のバンドギャップよりも広いことを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】 前記ドーパント中の発光材料と非発光性化合物の割合を、有機発光層内の場所により変化させたことを特徴とする請求項1または2に記載の発光素子。

【請求項4】 前記非発光性化合物がフッ素原子を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の発光素子。

【請求項5】 前記発光材料が燐光発光材料であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の発光素子。

【請求項6】 基板上に形成された陽極および陰極と、該陽極および陰極間に配置された有機発光層を有する発光素子の製造方法であって、発光層の形成方法が、発光材料と少なくとも1種類の非発光性化合物を混合し、該混合物を加熱して真空蒸着することを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項7】 前記発光材料と非発光性化合物の少なくとも1つがフッ素原子を含有することを特徴とする請求項6に記載の発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは複数の化合物を発光層内にドーピングすることによる、輝度・効率・駆動耐久性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」という）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図1(a)・(b)に示した[例えば Macromol. Symp. 125, 1～48 (1997) 参照]。

【0003】図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が大きなITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシ

ウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50～200nmの膜厚が用いられる。

【0005】発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など（代表例は、化1に示すAlq3）が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えばビフェニルジアミン誘導体（代表例は、化1に示すα-NPD）など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】以上の構成をした素子は整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0007】注入されたホールと電子は発光層12内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12/ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】さらに、図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

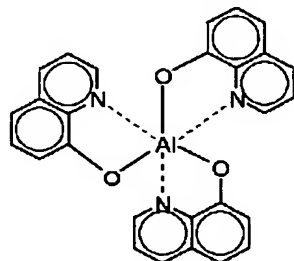
【0009】これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を經由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を經由したりん光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brienら、Applied Physics Letters Vol 74, No3 p422 (1999))、文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldoら、Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4 (1999))である。

【0010】これらの文献では、図1(c)に示す有機層の4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、化1に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

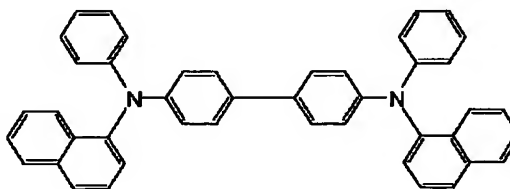
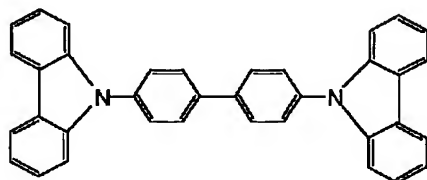
Alq3: アルミキノリノール錯体

3

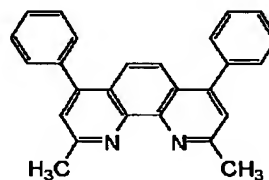
α -NPD: N4, N4'-Di-naphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine
 CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl
 BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl



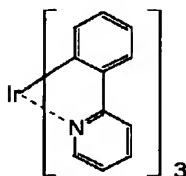
Alq3

 α -NPD

CBP



BCP

Ir(ppy)₃

【0012】さらに、Nature 403 Page 750 Forrest et al.には積層構造のEL素子に於いて発光層のホスト材料としてCBPを用いてIr(ppy)₃の緑発光材料層からDCMの赤色発光層に三重項、一重項間のエネルギー転移をさせる方式が示されている。

【0013】これらと、本発明との差異は発光層中に混合する化合物が発光性のものだけで、非発光性のもの（ここで用いる非発光性化合物の定義は発光性の化合物に比べて発光性が著しく劣る物で、単独でEL発光せず、EL素子の発光に寄与しない物である）が含まれない点、混合物の蒸着処理ではない点などであり詳細は実施例等で詳述する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】上記、燐光発光を用いた有機EL素子では、低電圧で電子・正孔のバランスを保ちながら、低い電圧でより多くのキャリアを発光層に注入することが必要であるが、多くの課題を抱えてお

4

*enyl-1, 10-phenanthroline
 PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体
 Ir(ppy)₃: イリジウム-フェニルピリジン錯体
 【0011】
 【化1】

り、初期特性の高輝度化・高効率化に重要な問題となっていた。

【0015】また、上記りん光材料の中には電荷注入性・輸送性が低く、低電圧で多くの電流を流すことが困難なものもあった。

【0016】一方、有機EL素子にあっては、発光輝度を上げるために電流を多く流すと、発光輝度が低下する速度が増し、寿命が短くなる問題を抱えていた。よって前記初期特性の向上ばかりではなく、素子の寿命を延ばすことも重要な課題である。

【0017】また、一般に多くの有機材料は蒸発時に複数分子の集合体（クラスター）として蒸発することが知られており、このようなクラスターは発光効率を下げる原因となると考えられている。

【0018】さらに、有機材料はたとえば、発光層中で同種分子同士の結晶化等により特性の劣化が起こることが推定されていた。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機発光材料を用いた有機EL素子においても、低電圧駆動を可能にし、高輝度化・高効率化・高耐久性を可能にする発光素子及び表示装置を提供することを目的とする。

【0020】即ち、本発明の発光素子は、基板上に形成された陽極および陰極と、該陽極および陰極間に配置された有機発光層を有する発光素子であって、前記有機発光層がホスト材料と該ホスト材料に混入されるドーパントから構成され、該ドーパントが発光材料と非発光性化合物からなることを特徴とする。

【0021】本発明の発光素子においては、前記非発光性化合物が前記発光材料より低沸点をもつ化合物である場合が含まれる。

【0022】また、前記非発光性化合物のバンドギャップが前記発光材料のバンドギャップよりも広いことが好ましい。

【0023】また、前記ドーパント中の発光材料と非発光性化合物の割合を、有機発光層内の場所により変化させたことが好ましい。

【0024】また、前記非発光性化合物がフッ素原子を含有することが好ましい。

【0025】また、前記発光材料が燐光発光材料であることが発光効率の上で好ましい。

【0026】本発明の発光素子の製造方法は、基板上に形成された陽極および陰極と、該陽極および陰極間に配置された有機発光層を有する発光素子の製造方法であって、発光層の形成方法が、発光材料と少なくとも1種類の非発光性化合物を混合し、該混合物を加熱して真空蒸着することを特徴とし、前記発光材料と非発光性化合物の少なくとも1つがフッ素原子を含有することが好ましい。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の発光素子は、陽極および陰極と、陽極および陰極間に挟持された有機発光層を有する発光素子である。発光素子の層構成としては特に限定されず、図1に示す様な構成が挙げられる。

【0028】本発明の発光素子は、有機発光層がホスト材料とホスト材料に混入されるドーパントから構成され、該ドーパントが発光材料と非発光性化合物からなることを特徴とする。

【0029】非発光性化合物の役割は、以下の通りである。

【0030】(1) キャリアの注入やキャリアの移動がおこりにくい発光層、例えば、燐光発光材料を用いた発光層においても、電流を増加させ、駆動電圧の低下・高効率化を図ることができる。

(2) 発光層中での発光材料の結晶化を抑制する。

(3) 発光材料と共に蒸着することで蒸着温度を下げる。

(4) さらには発光層中の発光部位を変化させることにより、輝度増加等の改善効果がもたらされる。

【0031】本発明における非発光性化合物としては、ここで用いる発光性の化合物に比べて発光性が著しく劣る物で、単独でEL発光せず、EL素子の発光に寄与しない物である。

10 【0032】非発光性化合物の第1の機能としては、発光層中の発光材料の存在を安定化させる働きを有する。このとき他の材料は発光材料と異なる分子構造をもち、基底状態での結晶化もしくは二量体化、励起時の会合体形成を阻害する物が望ましい。

【0033】非発光性化合物の第2の機能としては、発光層中の発光材料の分散を助長する機能が考えられる。異種分子を混入することで、発光層中の発光材料の結晶化等の膜質変化を抑制する機能である。

20 【0034】非発光性化合物の第3の機能として例えば、蒸着時の分子流の制御が考えられる。蒸発温度の異なる複数の材料を混合して加熱蒸着することで、発光材料の蒸発温度を低下でき、またクラスター形成を抑制することが考えられる。

【0035】このためには例えば、フッ素化された有機化合物を発光材料と同時に蒸着することが考えられる。

【0036】また、非発光性化合物のバンドギャップを、発光材料のバンドギャップよりも大きくすることにより、正孔と電子が発光材料上で再結合を起こしやすくなり、主として発光効率を上げることができる。

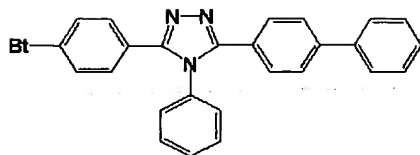
30 【0037】本発明においては、ドーパント濃度、またはドーパント中の発光材料と非発光性化合物の割合を、有機発光層内の場所により変化させることにより、発光層内の電子および正孔の分布をコントロールすることができ、発光層内の電子-正孔の再結合位置を調整することが容易になり、結果として発光色のよい、高効率の素子を作成することができる。

【0038】発光層に用いるホスト材料としては、例えばCBP、TAZ等、非発光性化合物としては、例えば化合物A、CBP、Ir錯体A等がある。発光材料としては、例えばIr錯体B、Ir(ppp)、Ir錯体C等を用いることができる。

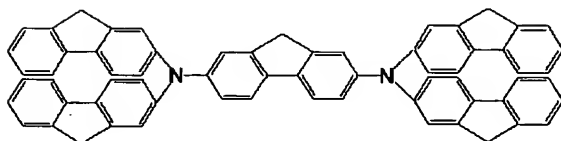
【0039】化1に示したものの以外の構造は、以下の通りである。

【0040】

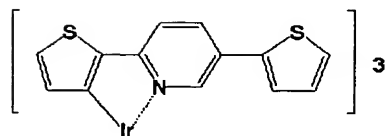
【化2】



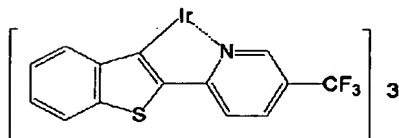
TAZ



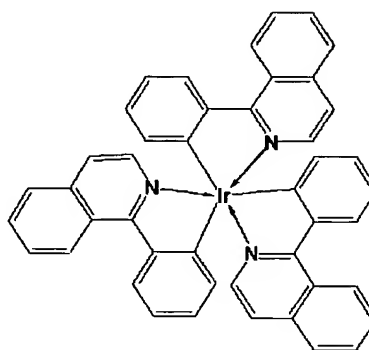
化合物A



Ir錯体A



Ir錯体B



Ir錯体C

【0041】本発明の高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量なフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザービームプリンターのレーザー光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

【0042】

【実施例】実施例1、実施例2に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

【0043】本実施例1、実施例2では、素子構成として、図1(c)に示す有機層が4層の素子を使用した。ガラス基板(透明基板15)上に厚み100nmのITO(透明電極14)をパターニングした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を 10^{-4} Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

ホール輸送層13(40nm): α -NPD
 30 発光層12(40nm): ホスト材料+非発光性化合物+発光材料
 励起子拡散防止層17(10nm) BCP
 電子輸送層16(30nm): Alq3
 金属電極層1(15nm): AlLi合金(Li含有量1.8重量%)
 金属電極層2(100nm): Al
 対向する電極面積が 3mm^2 になるようにパターニングした。

【0044】<実施例1>発光層のホストとしてCBPを用い、非発光性化合物として化合物Aを3重量%、発光材料としてIr錯体Bを7重量%の濃度で発光層にドープして素子を作製した。

【0045】(比較例1)化合物Aをドープしない以外は、実施例1と同様にして、素子を作製した。

【0046】これらの素子に10Vの直流電圧を印加して、そのときの電流及び輝度を測定した結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

	電流(mA/cm ²)	輝度(cd/m ²)
実施例 1	50.1	386
比較例 1	36.3	312

【0048】表1から、比較例1に比べて、実施例1の素子は電流・輝度が共に上昇し、非発光性化合物の添加効果が確認された。また、実施例1と比較例1の発光スペクトルはほぼ同じで、Ir錯体Bからの発光のみが観測された。

【0049】＜実施例2＞発光層のホストとしてTAZを用い、非発光性化合物としてCBPを10重量%、発光材料としてIr錯体Bを7重量%の濃度で発光層にドープして素子を作製した。

【0050】（比較例2）CBPをドープしない以外は、実施例2と同様にして、素子を作製した。

【0051】これらの素子に10Vの直流電圧を印加して、そのときの電流及び輝度を測定した結果を表2に示す。

【0052】

【表2】

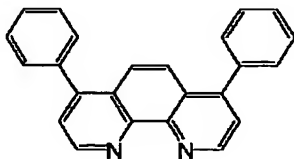
	電流(mA/cm ²)	輝度(cd/m ²)
実施例 2	6.66	140
比較例 2	3.18	99.4

【0057】発光層12（40nm）：ホスト材料+低沸点材料+発光材料

電子輸送層17（50nm）Bphen（次構造式）

【0058】

【化4】



【0059】電子輸送層16（1nm）：KF
金属電極層（100nm）：Al

対向する電極面積が3mm²になるようにパターニングした。

【0060】本実施例においては、発光材料としてフェニルイソキノリンを配位子としたIr錯体Cを、低沸点材料として化合物3（次構造式）を用いた。

【0061】

【化5】

*【0053】表2から、比較例2に比べて、実施例2の素子は電流・輝度が共に上昇し、非発光性化合物の添加効果が確認された。また、実施例2と比較例2の発光スペクトルはほぼ同じで、Ir錯体Bからの発光のみが観測された。

【0054】ここでCBPのバンドギャップは2.5～3.0エレクトロンボルトでIr錯体Bの2エレクトロンボルトより大きい。

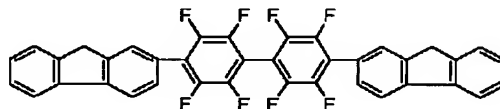
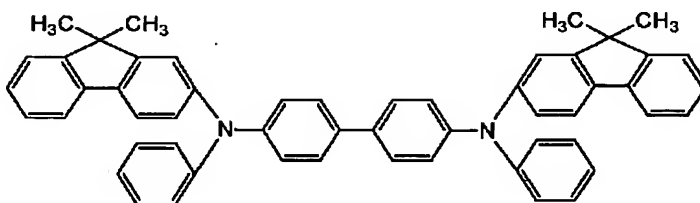
【0055】＜実施例3＞本実施例では、素子構成として、図1(c)に示す有機層が4層の素子を使用した。ガラス基板（透明基板15）上に厚み100nmのITO（透明電極14）をパターニングした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を10⁻⁴Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。ホール輸送層13（40nm）：FLO3（次構造式）

【0056】

【化3】

20

*



【0062】Ir錯体Cおよび化合物3を等量秤量し、メノウ乳鉢で結晶形を小さくしながら攪拌、混合して混合物粉体を作成した。この混合物粉体を蒸着用ボートに投入して別な蒸着ボートにホスト材料としてCBPを準備し、共蒸着を行った。上記のIr錯体Cおよび化合物3の混合物は重量比20%になるようにホスト材料と共蒸着した。

【0063】本実施例の混合物の蒸着時の加熱容器に流れる電流を調べると次表の様になり、蒸発温度を大幅に下げることができた。このことは素子作成時の熱的なダメージを軽減することができ、安定した素子の作成が可能になった。

【0064】

【表3】

発光材料	フォトルミネッセンス効率 (%)
Ir 錯体 C	56.1
Ir 錯体 C+化合物 3	49.7

【0065】本実施例に用いたイリジウム錯体および化合物3のHOMO準位およびLUMO準位を調べると次表のようになっており、Ir 錯体CのHOMO準位は-5.13 eVであり、化合物3のHOMO準位-5.38 eVより高い。一方Ir 錯体CのLUMO準位は-2.47 eVであり、Ir 錯体DのLUMO準位-1.94 eVより低くなっている。

【0066】

【表4】

	Ir 錯体 C	化合物 3
HOMO(eV)	-5.13	-5.38
LUMO(eV)	-2.47	-1.94

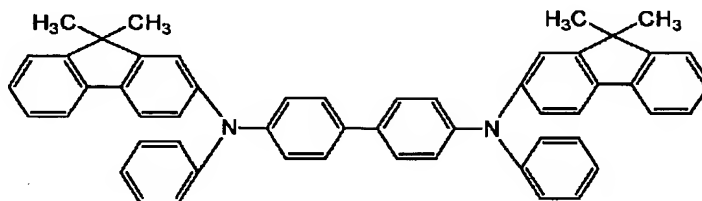
*【0067】ここでの電子準位の測定はサイクリックボルタメトリ法による酸化還元電位の測定と、光吸収によるバンドギャップ測定データを基に、別途測定したイリジウム錯体CのHOMO測定の結果(測定器 AC-1、理研機器社製)によるとの照合換算によって決定した。

【0068】<実施例4>本実施例では、素子構成として、図1(b)に示す有機層が3層の素子を使用した。ガラス基板(透明基板15)上に厚み100nmのITO(透明電極14)をパターニングした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を 10^{-4} Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。ホール輸送層13(40nm):FL03(次構造式)

【0069】

【化6】

*

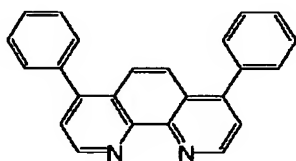


【0070】発光層12(40nm):ホスト材料+低沸点材料+発光材料

電子輸送層17(50nm) Bphen(次構造式)

【0071】

【化7】



※【0072】金属電極層(100nm):Al

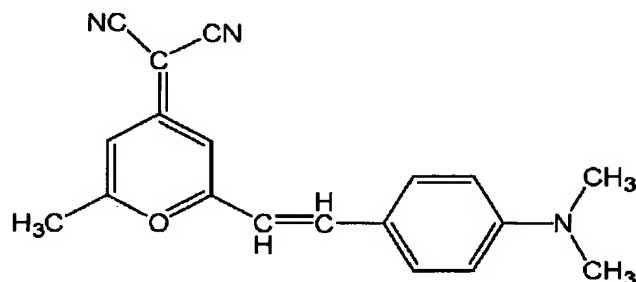
対向する電極面積が 3 mm^2 になるように、パターニングした。

【0073】本実施例においては、発光材料として化合物C(DCM、次構造式)を用いる。

【0074】

30 【化8】

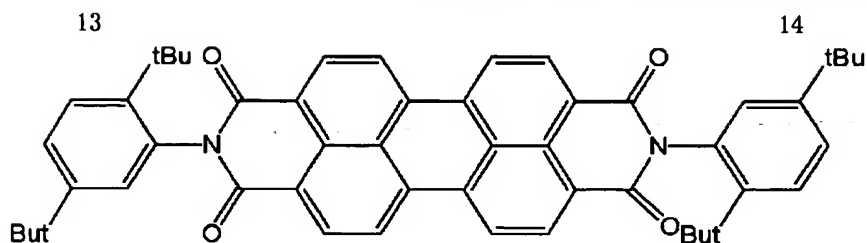
※



【0075】発光材料としては次の構造式の化合物Dでもよい。

【0076】

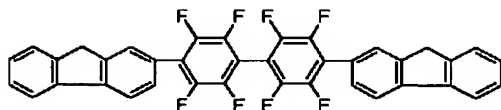
【化9】



【0077】低沸点材料として化合物3（次構造式）を用いる。

【0078】

【化10】



【0079】化合物Cおよび化合物3を等量秤量し、メノウ乳鉢で結晶形を小さくしながら攪拌、混合して混合物粉体を作成する。この混合物粉体を蒸着用ボートに投入して、ホスト材料であるCBPと共蒸着を行う。上記の化合物Cおよび化合物3の混合物は重量比7%になるように、発光層を共蒸着した。

【0080】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、素子に流れる電流量を増加させることができ、また低電圧駆動を可能にし、輝度や発光効率を向上することが可能になった。

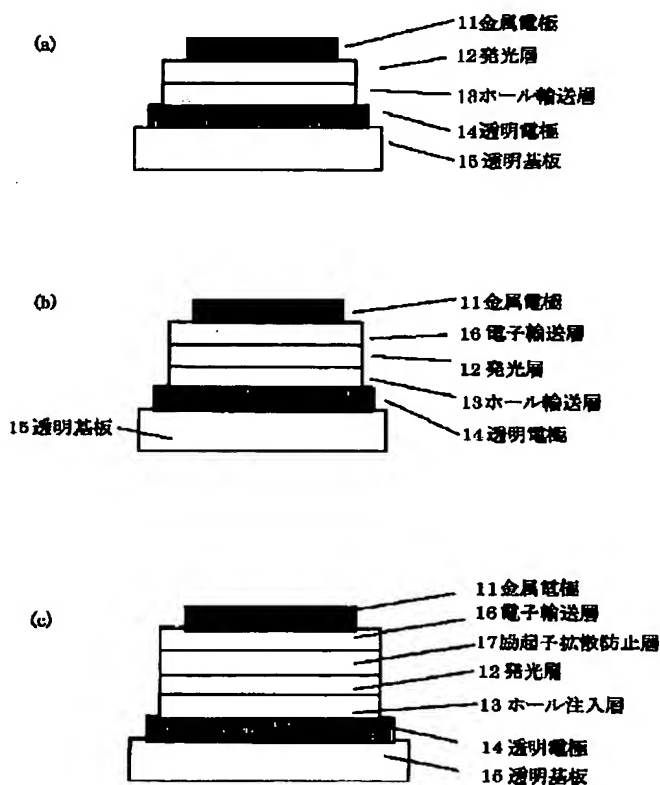
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 11 金属電極
- 12 発光層
- 13 ホール輸送層
- 14 透明電極
- 15 透明基板
- 16 電子輸送層
- 17 励起子拡散防止層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 坪山 明
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 滝口 隆雄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 三浦 聖志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 森山 孝志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 鎌谷 淳
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 岩脇 洋伸
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 井川 悟史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 AB11 DB03
FA01